

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑤1

Int. Cl.:

C 63 d. 5/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



EXHIBIT IV

⑤2

Deutsche Kl.: 39 b3, 5/00

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 2003 128

Aktenzeichen: P 20 03 128.1

Anmeldetag: 24. Januar 1970

Offenlegungstag: 29. Juli 1971

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑲

Bezeichnung:

Sekundäre Aminogruppen enthaltende Polymere

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter: —

㉓

Als Erfinder benannt:

Bronstert, Klaus, Dr., 6719 Carlsberg;
Fahrbach, Gerhard, Dr.; Laidenberger, Volker, Dr.;
6830 Schwetzingen; Gehm, Robert, Dr., 6703 Limburgerhof

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

2003128

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

Unser Zeich n: O.Z. 26 573 Dd/Hu

6700 Ludwigshafen, 23. Januar 1970

Sekundäre Aminogruppen enthaltende Polymere

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von sekundäre Aminogruppen enthaltenden Polymeren durch Umsetzung von hochmolekularen alkalimetallorganischen Verbindungen mit N-Alkyl-lactamen.

Es ist bekannt, daß konjugierte Dienkohlenwasserstoffe und vinylaromatische Verbindungen anionisch mit Hilfe von alkalimetallorganischen Initiatoren polymerisiert werden können. Dabei entstehen Polymerisate, bei denen je nach Art des Initiators ein Kettenende oder beide mit Alkalimetallen besetzt sind; die Polymerisate können daher als hochmolekulare metallorganische Verbindungen bezeichnet werden. Es ist auch möglich, mit bestimmten Metallierungsreagenzien Alkalimetalle in Polymerketten einzubauen; auch dabei entstehen hochmolekulare metallorganische Verbindungen.

Der Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, solche hochmolekular metallorganische Verbindungen weiter umzusetzen mit dem Ziel, sekundäre Aminogruppen enthaltende Polymere herzustellen.

Es wurde gefunden, daß sekundäre Aminogruppen enthaltende Polymere hergestellt werden können durch Umsetzung von hochmolekular n alkalimetallorganischen Verbindungen mit N-Alkyl-lactamen.

Die hochmolekularen alkalimetallorganischen Verbindungen sind Homo- oder Copolymere von konjugierten Dienen oder Vinylaromaten. Als konjugierte Diene kommen vorzugsweise Butadien und Isopren in Frage, es können aber auch andere Diene mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Piperylen, 2,3-Dimethylbutadien, Phenylbutadien und andere verwendet werden. Ebenso sind Vinyl aromaten, wie Styrol, die verschiedenen Alkylstyrole, Vinyl-naphthalin oder Vinylpyridin brauchbar. Außer den jeweiligen Homopolymerisaten können auch Copolymerisate der konjugierten Diene und der Vinylaromaten untereinander oder auch miteinander hergestellt werden.

3

Dabei können je nach Wahl des Initiators und Lösungsmittels Blockcopolymerisate oder Copolymerisate mit statistischer Verteilung der Monomeren entstehen.

Die Herstellung der hochmolekularen alkalimetallorganischen Verbindung erfolgt durch Polymerisation der genannten Monomeren in Lösung von Kohlenwasserstoffen, Äthern oder Gemischen davon bei Temperaturen zwischen -100 bis $+200$, vorzugsweise 20 bis 100°C .

Als Initiatoren werden alkalimetallorganische Verbindungen, vorzugsweise lithiumorganische Verbindungen verwendet. Besonders gut geeignet sind Lithiumalkyle, wie n-Butyl-lithium. Außer monofunktionellen alkalimetallorganischen Verbindungen können auch solche mit 2 oder mehr Alkaliatomen im Molekül verwendet werden, wie z.B. 1,5-Dilithium-pentan. Auch Addukte von Alkalimetallen an aromatische Verbindungen mit kondensierten Ringen sind brauchbar, z.B. Lithiumnaphthalin oder die Addukte von Natrium an Naphthalin, Anthracen oder Diphenyl.

Je nach Menge des Initiators entstehen Polymere mit Molekulargewichten zwischen 500 und 500 000. Bei Verwendung eines monofunktionellen Initiators besteht ein Kettenende, bei bifunktionellen Initiatoren bestehen beide Kettenenden aus einem Alkalimetall.

Ein anderes Verfahren zur Herstellung hochmolekularer alkalimetallorganischer Verbindungen besteht darin, daß Polymere mit Metallierungsreagenzien behandelt werden. Die Metallierung wird durch Umsetzung des Polymeren in Lösung von Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen zwischen 0 und 150 , vorzugsweise zwischen 10 und 80°C durchgeführt. Als Metallierungsreagenzien kommen alkalimetallorganische Verbindungen, wie n-Butyl-lithium, vorzugsweise aber der n-Butyl-lithium/Tetramethyldiamin-Komplex oder der n-Butyl-lithium/Kalium-tert.-butanolat-Komplex in Frage. Nach der Metallierung soll das Polymere mindestens in Alkalimetall je Molekül, höchstens jedoch ein Alkalimetall je Monomereinheit enthalten.

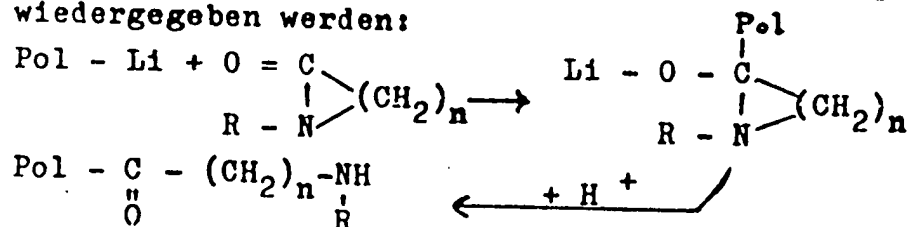
Die hochmolekularen alkalimetallorganischen Verbindungen werden erfindungsgemäß mit N-Alkyl-lactamen umgasetzt. N-Alkyl-lactame haben die allgemeine Formel



wobei n eine ganze Zahl von vorzugsweise 4 bis 20 und R ein Alkylrest mit vorzugsweise 1 bis 30 Kohlenstoffatomen darstellt.

Bei der Umsetzung soll das Verhältnis der Äquivalente Lactam zu Alkalimetall zweckmäßigerweise zwischen 5 : 1 und 1 : 1 liegen. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in Lösung von Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen zwischen -10 und 150°C . Die Reaktionszeiten liegen bevorzugt zwischen 1 und 60 Minuten. Das Umsetzungsprodukt wird anschließend hydrolysiert, wobei zweckmäßigerweise Säure, wie Chlorwasserstoff verwendet werden. Man muß darauf achten, daß die Menge der verwendeten Säure die Menge an Lactam nicht allzusehr übersteigt, da sonst die Gefahr der Hydrochloridbildung besteht.

Der Reaktionsablauf kann schematisch durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:



Die Zahl der sekundären Aminogruppen in der Polymerkette entspricht dann der Zahl der Alkalimetallatome, die gebunden waren.

Aufgrund der reaktionsfähigen sekundären Aminogruppe sind die entstandenen Polymeren zu weiteren Umsetzungen, beispielsweise zur Pfropfung auf andere Polymerisate, befähigt. Auf diese Weise können wertvolle Kunststoffe hergestellt werden.

Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

216 g Butadien werden in 1000 g Hexan mit 100 mmol n -Butyl-lithium bei 65°C polymerisiert. Nach Auspolymerisieren des Butadiens wird die Polymerisatlösung mit 15,5 g N -Methyloapryl-Lactam versetzt. Anschließend rührt man 1 Stunde bei Raumtemperatur, neutralisiert die Polymerlösung mit verdünnter methanolischer HCl -Lösung und fällt das Polymerisat in Methanol aus. Es wird dann noch zweimal aus Hexan/Methanol umgefällt und im Vakuum bei 1 Torr getrocknet.

Ultrarotspektrografische Untersuchungen an Lösungen des Polymeren in Tetrachlorkohlenstoff ergaben einen Gehalt von NH-Gruppen in der Größenordnung von 0,5 bis 0,6 % und einen Gehalt von CO-Gruppen von 1,1 %. Das Molekulargewicht des Polymeren liegt etwa bei 2000, auf eine Polymerkette kommt daher etwa eine sekundäre Aminogruppe.

Beispiel 2

216 g Butadien werden in 1000 g Hexan mit 50 mMol 1,5-Dilithium-pentan (als 0,8 molare Lösung in Diäthyläther) bei 40°C polymerisiert. Die "lebende" Polymerlösung wird mit 21,5 g N-Methyl-lauryl-Lactam versetzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1. Der Gehalt an NH- und CO-Gruppen entspricht etwa den in Beispiel 1 gefundenen Werten. Das Molekulargewicht des Polymeren liegt bei etwa 9000, auf eine Polymerkette kommen hier also etwa 2 sekundäre Aminogruppen.

Beispiel 3

100 g Styrol und 116 g Butadien werden in 1000 g Toluol mit 20 mMol einer 0,5 normalen Naphthalin-Natrium-Lösung in Tetrahydrofuran bei 30°C polymerisiert. Beim Versetzen der Lösung mit 2,9 g N-Äthyl-capryl-lactam entfärbt sich die tiefrote Polymerlösung sehr rasch. Man rührt noch 1 Stunde bei Raumtemperatur und arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben auf. Im Ultrarotspectrum der Polymerlösung (gelöst in Tetrachlorkohlenstoff) wird ein CO-Gehalt von 0,22 % festgestellt: der Gehalt an NH-Gruppen wird zu 0,1 % bestimmt. Das Molekulargewicht liegt bei etwa 24 000, so daß auch hier auf eine Polymerkette zwei sekundäre Aminogruppen kommen.

Beispiel 4

216 g Butadien werden in 1000 g Hexan mit 2 mMol N-Butyl-lithium bei 70°C polymerisiert. Nach Auspolymerisieren des Butadiens wird die Polymerlösung mit 16 mMol N-Butyl-lithium und 10 mMol Kalium-tert.-butanolat bei 35°C innerhalb 3 Stunden umgesetzt. Die Lösung, die schwach gelb war, färbt sich bei der Einwirkung des Metallierungskomplexes kräftig rot. Die rotgefärbte Polymerlösung entfärbt sich beim Zusatz von 1,4 g N-Methyl-lauryl-Lactam. Die Aufarbeitung und Reinigung des Polymeren erfolgt wie in Beispiel 1.

2003128

- 5 -

O.Z. 26 573

5

Im UR-Spektrum läßt sich im Polymeren ein CO-Gehalt von 0,2 % feststellen ein NH-Gehalt von etwa 0,09 %. Das Molekulargewicht des Polymeren liegt bei 110 000, auf eine Polymerenkette kommen hier also etwa 9 sekundäre Aminogruppen.

2003128

O.Z. 26 573

- 8 -
Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von sekundäre Aminogruppen enthalten-
den Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß hochmolekulare alkali-
metallorganische Verbindungen mit N-Alkyl-Lactamen umgesetzt
werden.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

Polymers Containing Secondary Amino Groups

The present invention relates to a process for the production of polymers containing secondary amino groups by reacting highly molecular alkali metallo-organic compounds with N-alkyl lactams.

It is known that conjugated diene hydrocarbons and vinyl-aromatic compounds can be polymerized anionically by means of alkali metallo-organic initiators. In this case, polymers result in which, depending on the kind of initiator, one or both chain ends are occupied with alkali metals. Thus, the polymers can be referred to as highly molecular metallo-organic compounds. It is also possible to introduce alkali metals into polymer chains by means of certain metalation reagents. Highly molecular metallo-organic compounds also result in this case.

The object of the present invention was to further react such highly molecular metallo-organic compounds so as to prepare polymers containing secondary amino groups.

It has been found that polymers containing secondary amino groups can be prepared by reacting highly molecular alkali metallo-organic compounds with N-alkyl lactams.

The highly molecular alkali metallo-organic compounds are homopolymers or copolymers of conjugated dienes or vinylaromatics. Conjugated dienes in question are preferably butadiene and isoprene. However, other dienes having 4 to 12 carbon atoms such as piperylene, 2,3-dimethylbutadiene, phenylbutadiene and others can also be used. Vinylaromatics such as styrene, the various alkyl styrenes, vinyl naphthalene or vinylpyridine are also usable. In addition to the respective homopolymers, copolymers of the conjugated dienes and vinylaromatics can also be prepared among one another or also with one another.

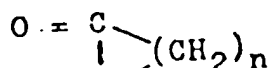
Depending on the initiator and solvent, block copolymers or copolymers having random monomer distribution may form in this connection.

The highly molecular alkali metallo-organic compounds are prepared by polymerizing said monomers in solution of hydrocarbons, ethers or mixtures thereof at temperatures between -100 to +200, preferably 20 to 100°C. Alkali metallo-organic compounds, preferably lithium-organic compounds are used as initiators. Lithium alkyls such as n-butyl lithium are especially suitable. In addition to mono-functional alkali metallo-organic compounds those having 2 or more alkali atoms in the molecule can also be used such as 1,5-dilithium pentane, for example. Adducts of alkali metals at aromatic compounds with condensed rings are also usable, e.g. lithium naphthalene or the adducts of sodium at naphthalene, anthracene or diphenyl.

Depending on the initiator amount, polymers having molecular weights between 500 and 500,000 form. When a monofunctional initiator is used, one chain end consists of an alkali metal and in the case of bifunctional initiators both chain ends consist of an alkali metal.

Another process for the production of highly molecular alkali metallo-organic compounds consists in that polymers are treated with metalation reagents. The metalation is carried out by reacting the polymer in solution of hydrocarbons at temperatures between 0 and 150, preferably between 10 and 80°C. The metalation reagents in question are alkali metallo-organic compounds such as n-butyl lithium preferably the n-butyl lithium/tetramethylene diamine complex or the n-butyl lithium/potassium-tert.-butanolate complex. After the metalation, the polymer is to contain at least one alkali metal per molecule, however, at most one alkali metal per monomer unit.

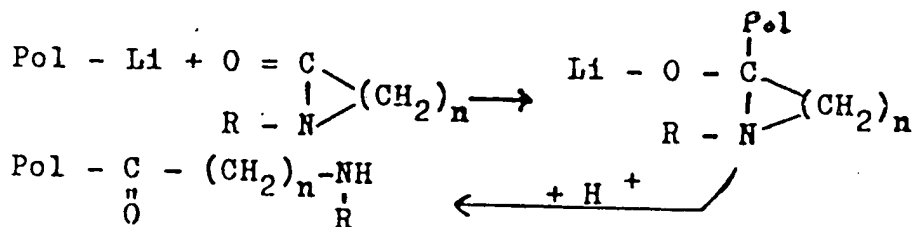
These highly molecular alkali metallo-organic compounds are reacted according to the invention with N-alkyl lactams. N-alkyl lactams have the general formula



wherein n is an integer from preferably 4 to 20 and R is an alkyl residue having preferably 1 to 30 carbon atoms.

In the reaction, the equivalent ratio of lactam to alkali metal is usefully between 5 : 1 and 1 : 1. The reaction is carried out preferably in solution of hydrocarbons at temperatures between -10 and 150°C. The reaction periods are preferably between 1 and 60 minutes. The reaction product is then hydrolyzed, acids such as hydrogen chloride being practically used. Attention has to be paid to the fact that the amount of acid used does not exceed the lactam amount excessively, since otherwise the danger of hydrochloride formation exists.

The reaction course can be shown diagrammatically by the following equation:



The number of the secondary amino groups in the polymer chain then corresponds to the number of the alkali metal atoms which were bound.

Due to the reactive secondary amino group, the resulting polymers are capable of further reactions, e.g. can be grafted onto other polymers. In this way, valuable plastics can be produced.

The parts and percentages mentioned in the examples refer to the weight.

Example 1

216 g of butadiene are polymerized in 1000 g of hexane with 100 mmoles of n-butyl lithium at 65°C. When the butadiene has been fully polymerized, the polymer solution is admixed with 15.5 g of N-methylcapryl lactam. Then, the mixture is stirred at room temperature for 1 hour, the polymer solution is neutralized

with dilute methanolic HCl solution and the polymer is precipitated in methanol. Then, reprecipitation is carried out two more times from hexane/methanol and drying is effected in vacuo at 1 torr.

Infrared-spectrographic investigations with polymer solutions in carbon tetrachloride yielded an NH group content at the order of 0.5 to 0.6 % and a CO group content of 1.1 %. The molecular weight of the polymer is about 2,000, thus there is about one secondary amino group for every polymer chain.

Example 2

216 g of butadiene are polymerized in 1000 g of hexane with 50 mmoles of 1,5-dilithiumpentane (as 0.8 molar solution in diethyl ether) at 40°C. The "living" polymer solution is admixed with 21.5 g of N-methylauryl lactam. Further processing is carried out as defined in Example 1. The contents of NH and CO groups approximately correspond to the values found in Example 1. The molecular weight of the polymer is about 9,000. Here, there are about 2 secondary amino groups for one polymer chain.

Example 3

100 g of styrene and 116 g of butadiene are polymerized in 1000 g of toluene with 20 mmoles of a 0.5 normal naphthalene-sodium solution in tetrahydrofuran at 30°C. When the solution is admixed with 2.9 g of N-ethyl-capryl lactam, the dark-red polymer solution decolorizes very rapidly. Then, it is stirred at room temperature for one more 1 hour and processed as described in Example 1.

A CO content of 0.22 % is detected in the infrared spectrum of the polymer solution (dissolved in carbon tetrachloride): The content of NO groups is determined as 0.1 %. The molecular weight is about 24,000, so that here, too, there are 2 secondary amino groups for one polymer chain.

Example 4

216 g of butadiene are polymerized in 1000 g of hexane with 2 mmoles of N-butyl lithium at 70°C. Having fully polymerized the butadiene, the polymer solution is reacted with 16 mmoles of N-butyl lithium and 10 mmoles of potassium-tert.-butanolate at 35°C within 3 hours. The solution which had a slightly yellow color changes into a bright red color upon the action of the metalation complex. The red-colored polymer solution discolors when 1,4 g of N-methyl-lauryl lactam are added. The polymer is processed and purified as in Example 1.

A CO content of 0.2 % and a NH content of about 0.09 % can be found in the polymer in the infrared spectrum. The molecular weight of the polymer is 110,000. Thus, there are about 9 secondary amino groups for one polymer chain in this case.

Claim

A process for the production of polymers containing secondary amino groups, characterized in that highly molecular alkali metallo-organic compounds are reacted with N-alkyl lactams.